

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-060276
(43)Date of publication of application : 26.02.2002

(51)Int.CI.

C04B 35/584
F16C 33/32
// G11B 19/20

(21)Application number : 2000-249327

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 21.08.2000

(72)Inventor : MIYASHITA KIMIYA
KOMATSU MICHIASU
YABE HISAO
TAKAO MINORU
TAKENAMI YUKIHIRO
FUKUDA YOSHIYUKI
SHINOSAWA KAZUHIRO

(54) SINTERED SILICON NITRIDE COMPACT AS WELL AS SLIDING MEMBER AND BEARING BALL USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sliding member for electronic apparatus, such as hard disk drives, and a sintered silicon nitride compact which eliminates the trouble by static electricity when used for bearing balls and can efficiently radiate friction heat when rotated at a high speed.

SOLUTION: This sintered silicon nitride compact contains carbide particles and nitride particles as electrical conductivity imparting particles and is confined in the area rate of the flocculated parts of the electrical conductivity imparting particles of $\leq 1 \mu\text{m}$ in the inter-particle distance between electrical conductivity imparting particles to $\leq 30\%$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-60276

(P2002-60276A)

(43)公開日 平成14年2月26日(2002.2.26)

(51)Int.Cl.
C 0 4 B 35/584
F 1 6 C 33/32
// G 1 1 B 19/20

識別記号

F I
F 1 6 C 33/32
G 1 1 B 19/20
C 0 4 B 35/58

テ-7コ-ト*(参考)
3 J 1 0 1
E 4 G 0 0 1
1 0 2 K 5 D 1 0 9

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2000-249327(P2000-249327)

(22)出願日 平成12年8月21日(2000.8.21)

(71)出願人 000003078
株式会社東芝
東京都港区芝浦一丁目1番1号
(72)発明者 宮下 公哉
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内
(72)発明者 小松 通泰
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内
(74)代理人 100083161
弁理士 外川 英明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 空化珪素焼結体およびそれを用いた摺動部材並びにペアリングボール

(57)【要約】

【課題】 ハードディスクドライブ等の電子機器用摺動部材並びにペアリングボールに用いた場合に、静電気による不具合を無くすと共に高速回転を行った際の摩擦熱を効率よく放熱することができる空化珪素焼結体を提供する。

【解決手段】 導電性付与粒子として炭化物粒子および窒化物粒子を含み、該導電性付与粒子同士の粒子間距離が $1 \mu m$ 未満である導電性付与粒子の凝集部の面積率を30%以下にした空化珪素焼結体。また、焼結体中の導電性付与粒子の大きさ並びに導電性付与粒子同士の凝集部の大きさを特定することにより、強度および転がり寿命を向上させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性付与粒子として炭化物粒子と窒化物粒子を含む窒化珪素焼結体において、該導電性付与粒子同士の粒子間距離が $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満である導電性付与粒子の凝集部が単位面積あたり面積率で30%以下であり、電気抵抗値が $10^7\sim 10^2\Omega\cdot\text{cm}$ であることを特徴とする窒化珪素焼結体。

【請求項2】 該凝集部同士の距離が $2\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1記載の窒化珪素焼結体。

【請求項3】 凝集部を形成していない導電性付与粒子同士の粒子間距離が $1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1または請求項2記載の窒化珪素焼結体。¹⁰

【請求項4】 該炭化物粒子が4a族、5a族、6a族、7a族元素、珪素、硼素の炭化物の少なくとも1種以上からなることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の窒化珪素焼結体。

【請求項5】 該窒化物粒子が4a族元素の窒化物の少なくとも1種であることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の窒化珪素焼結体。

【請求項6】 該導電性付与粒子同士の粒子間距離が $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の凝集部の最大径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の窒化珪素焼結体。²⁰

【請求項7】 該炭化物粒子の平均粒径と該窒化物粒子の平均粒径の比が、炭化物粒子の平均粒径/窒化物粒子の平均粒径であることを特徴とする請求項1ないし請求項6のいずれかに記載の窒化珪素焼結体。

【請求項8】 熱伝導率が $40\text{W}/\text{m}\cdot\text{k}$ 以上であることを特徴とする請求項1ないし請求項7のいずれかに記載の窒化珪素焼結体。³⁰

【請求項9】 請求項1ないし請求項8のいずれかに記載の窒化珪素焼結体を用いたことを特徴とする摺動部材。

【請求項10】 導電性付与粒子として炭化物粒子と窒化物粒子を含む窒化珪素焼結体において、導電性付与粒子同士の粒子間距離が $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満である導電性付与粒子の凝集部が単位面積あたり面積率で30%以下であると共に電気抵抗値が $10^7\sim 10^2\Omega\cdot\text{cm}$ である窒化珪素焼結体からなることを特徴とするペアリングボール。

【請求項11】 ペアリングボールが電子機器に用いるためのものであることを特徴とする請求項10記載のペアリングボール。⁴⁰

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、適度な電気抵抗値を有する窒化珪素焼結体、またはそれを用いた摺動部材並びにペアリングボールに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、ハードディスクドライブ(HD D)等の磁気記録装置、光ディスク装置またはDVD、⁵⁰

モバイル製品、各種ゲーム機器などの発達は目覚しいものがある。これらは通常、スピンドルモータ等の回転駆動装置により回転軸を高速回転させることにより各種ディスクドライブを機能させている。従来、このような回転軸を支えるペアリング(軸受)部材、特にペアリングボールには軸受鋼等の金属が用いられていた。しかしながら、軸受鋼等の金属は耐摩耗性が十分ではないことから、例えば前記電子機器等のように $5,000\text{rpm}$ 以上の高速回転が要求される分野においては寿命のバラツキが大きく信頼性のある回転駆動を提供できずにいた。このような不具合を解決するために近年はペアリングボールに窒化珪素を用いることが試みられるようになっていた。窒化珪素はセラミックスの中でも摺動特性に優れることから耐摩耗性は十分であり、高速回転を行ったとしても信頼性のある回転駆動を提供することができていることが確認されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、窒化珪素製ペアリングボールは電気的に絶縁物であることから高速回転を行った際に発生する静電気を軸受鋼等の金属部材により作製された回転軸部、ボール受け部(いわゆるペアリングボール以外のペアリング部材の構成要素)に上手く静電気が発散されないと言った問題が発生してしまうことが分かった。このように静電気が上手く発散されず必要以上に帯電してしまうと電子機器、例えばハードディスクドライブ等のように磁気的信号を用いる記録媒体に悪影響を与えてしまい、その結果ハードディスク等の電子機器そのものを破壊してしまうと言った現象が起きていた。さらに、ハードディスクドライブの小型化、高容量化に伴い回転数も $8,000\text{rpm}$ 、さらには $10,000\text{rpm}$ 以上とさらなる高速回転が要求されている。このような高速回転が行われるとペアリングボールは摺動により加熱される。このとき従来の窒化珪素製ペアリングボールでは熱伝導率が $20\text{W}/\text{m}\cdot\text{k}$ 程度と低く摩擦熱を上手く発散できずにいた。この放熱性の観点は高速回転になればなるほど問題となり、特に高速回転を長時間行うことに対しての対応は十分ではなかった。

【0004】 一方、従来から電気抵抗値が $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ 程度を示す低電気抵抗の窒化珪素焼結体は存在している。このような窒化珪素焼結体は主に切削工具などに使われているが、低電気抵抗を実現するために炭化物などの導電性付与粒子を多量に添加させねばならない。多量の導電性付与粒子を添加した窒化珪素焼結体は確かに電気抵抗値は下がるもの、多量に添加された導電性付与粒子同士が凝集し易く、凝集粒子が窒化珪素焼結体中に多く分散され易くなってしまう。例えば、ペアリングボールのように常に全体から圧縮荷重を受けるような用途においては、このような凝集粒子が多数あるとそこから亀裂が入り易く摺動特性が劣化してしまう。従って、ペアリングボールのように全体から圧縮荷重を受けながら使用

3

されるものにおいては凝集粒子があまり多くない方が好ましい。本発明は上記のような問題を解決するためになされたものであって、所定の電気抵抗値を有し、導電性付与粒子の分散状態を制御した導電性を有する窒化珪素焼結体を提供することを目的とする。さらにこのような導電性を有する窒化珪素焼結体を、ハードディスク等の電子機器用摺動部材、例えばベアリングボールに適用することにより必要以上に静電気が帯電することを防止することができる。また、熱伝導率が $40\text{W}/\text{m}\cdot\text{k}$ 以上であるため摺動の際の熱を効率よく発散できることから電子機器用摺動部材に適している。従って、本発明においては導電性を有する窒化珪素焼結体を用いた摺動部材並びにベアリングボールを提供することも目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明では上記目的を為し得るために、窒化珪素焼結体中に存在する導電性付与粒子の分散状態を特定している。具体的には、窒化珪素焼結体中に導電性付与粒子として炭化物粒子と窒化物粒子を分散含有し、分散した導電性付与粒子同士の粒子間距離が $1\mu\text{m}$ 未満である導電性付与粒子の凝集部が単位面積当たりの面積率で30%以下であり、電気抵抗値が $10^7 \sim 10^8\Omega\cdot\text{cm}$ である窒化珪素焼結体である。また、該凝集部同士の距離が $2 \sim 10\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、導電性付与粒子の凝集部を形成していない導電性付与粒子同士の粒子間距離は $1 \sim 10\mu\text{m}$ であることが好ましい。該炭化物粒子は4a族、5a族、6a族、7a族元素、珪素、硼素の炭化物の少なくとも1種以上からなることが好ましく、該窒化物粒子は4a族の窒化物の少なくとも1種であることが好ましい。さらに、導電性付与粒子の凝集部の最大径が $5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、また、熱伝導率が $40\text{W}/\text{m}\cdot\text{k}$ 以上であることが好ましい。このような窒化珪素焼結体を、摺動部材、例えばベアリングボールに適用すると特に効果的である。特に電子機器用の摺動部材、例えばハードディスクドライブ等の電子機器の回転駆動に適用するベアリングボールの場合、回転駆動に伴い発生する静電気を必要以上に帯電することを防止できると共に、熱伝導率が高いことから放熱性も優れている。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。本発明の窒化珪素焼結体は、導電性付与粒子として炭化物粒子と窒化物粒子を含有し、その導電性付与粒子の分散状態に関し、導電性付与粒子同士の粒子間距離が $1\mu\text{m}$ 未満である導電性付与粒子の凝集部が単位面積当たり面積率で30%以下としている。

【0007】この導電性付与粒子の凝集部の面積率の求め方は、まず、焼結体表面もしくは断面を鏡面（表面粗さ R_a で $0.01\mu\text{m}$ 以下）に加工し、その表面における単位面積 $30\mu\text{m}\times 30\mu\text{m}$ （もしくはそれ以上の面積）をEPMAによるカラーマップを撮り、そのカラーマップに対

10

20

30

40

50

4

して単位面積内に存在する導電性付与粒子の凝集部のすべての面積をカウントする方法が有効である。本発明では、このような方法を単位面積当たり任意の4ヶ所以上行いその平均値により求めることが好ましい。なお、炭化物粒子と窒化物粒子を同時にEPMAで分析できないときは、それぞれを分析したものを合成して面積率を求める方法で対応可能である。カラーマップについては倍率2000倍（ $50\mu\text{m}$ を 10cm で表示）以上が好ましく、この程度もしくはそれ以上の倍率において窒化珪素焼結体の表面（もしくは断面）の鏡面部を観察した場合、単位面積中の導電性付与粒子の凝集部の面積を求めるまでの判断のバラツキが小さくなる。また、その窒化珪素焼結体中の凝集した導電性付与粒子の面積を求める上で単位面積 $30\mu\text{m}\times 30\mu\text{m}$ あれば凝集した導電性付与粒子の面積の測定誤差が少ないと本発明では単位面積 $30\mu\text{m}\times 30\mu\text{m}$ を適用した。

【0008】また、窒化珪素焼結体中の単位面積 $30\mu\text{m}\times 30\mu\text{m}$ 中の導電性付与粒子の面積の測定場所については後述する均一混合を用いているのであれば導電性付与粒子が均一混合されていることから簡易的に表面1ヶ所のみの測定であっても問題はないが、通常、焼結体の表面または断面の少なくとも計4ヶ所について任意の場所を、各測定個所のカラーマップに対して $30\mu\text{m}\times 30\mu\text{m}$ に相当する面積中の凝集部の面積率を測定し、その平均値で示すことが好ましい。なお、EPMAカラーマップにて判断するときベアリングボールのように球面状をカラーマップにとるとカラーマップの端部が湾曲して写るため正確に表面の凝集した導電性付与粒子の存在状態を示さないことが考えられるが単位面積 $30\mu\text{m}\times 30\mu\text{m}$ のように微小な範囲を撮影する上ではこの問題は考慮しなくても実質的に問題はない。このような観点からも単位面積は $30\mu\text{m}\times 30\mu\text{m}$ 程度が好ましい。

【0009】本発明においては、導電性付与粒子同士の粒子間距離が $1\mu\text{m}$ 未満である導電性付与粒子の凝集部が単位面積当たり面積率で30%以下であることが好ましく、さらに好ましくは2~10%である。摺動特性のみを考慮すると導電性付与粒子の凝集部は存在しない（面積率で0%）ことが好ましいが、凝集部が全く存在しない形態では電気抵抗値のバラツキが大きいことが判明した。

【0010】窒化珪素焼結体を構成する窒化珪素結晶粒子は前述のように絶縁体であることから通常、電気抵抗値は $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上である。そのため本発明では電気抵抗値を所定の値にするために導電性付与粒子を添加している。電気抵抗値を下げるのみに着目すれば導電性付与粒子を添加するだけで十分であるが、例えば電子機器用のベアリングボールに適用した場合、個々のベアリングボールの電気抵抗値にバラツキが存在すると静電気の帯電防止効果にバラツキが生じてしまう。静電気は基本的に電気抵抗値の高いところ（絶縁性の高いところ）に帯電することから、静電気の帯電防止効果にバラツキ

が生じてしまうとその中で最も電気抵抗値の高いところに静電気が集中してしまい電子機器に静電気による不具合を生じてしまうこともある。このような現象は回転数が5,000rpm程度ではさほど問題とはならないが、回転数が9,000rpm以上の高速回転になると少しずつ確認され始めている。特に、静電気の帯電による電子機器への不具合は瞬間的な帯電量によっても影響されるためペアリングボールのように複数のボールを組合せて使用する摺動部材においては個々のペアリングボールの電気抵抗値のバラツキを無くすことは重要なことである。

【0011】従って、本発明では導電性付与粒子の凝集部をあえて具備させることにより個々の窒化珪素焼結体の電気抵抗値のバラツキを改善したものである。導電性付与粒子の凝集部の面積率は単位面積当たり30%以下、好ましくは2~10%であり、このような形態にすることにより電気抵抗値のバラツキを±15%/100個に抑えることができる。

【0012】導電性付与粒子同士の粒子間距離が1μm未満である導電性付与粒子の凝集部の面積率が2%未満である場合は、凝集部の割合が少ないため電気抵抗値のバラツキが大きくなる。例えば、凝集部が少ない場合には窒化珪素焼結体の電気抵抗値があまり下がらず、目的の電気抵抗値より大きくなってしまうことが多い。前述のように窒化珪素焼結体は絶縁体であるから電気抵抗値を所定の値にするためには導電性付与粒子の存在は必要である。しかしながら、導電性付与粒子同士の距離があまり離れていると電気抵抗値を下げる効果が十分ではなくなる。そのため、一部の導電性付与粒子を凝集させることにより電気抵抗値を所定の値の範囲内に安定させる（バラツキをなくす）ことが可能となる。一方、導電性付与粒子同士の粒子間距離が1μm未満である導電性付与粒子の凝集部の面積率が30%を超える場合は、確かに電気抵抗値のバラツキは小さくなるものの、窒化珪素焼結体中の凝集部が多いことから凝集部が破壊起点となってしまい強度の低下を招く。また、ペアリングボールなどの摺動部材においては転がり寿命を低下させてしまう。

【0013】また、凝集部が所定の面積率あれば電気抵抗値のバラツキを抑えることが可能であるが、凝集部同士の距離があまり近くなると見掛け上凝集部が大きくなりすぎ、見掛け上大きな凝集部が破壊起点となってしまい摺動特性を劣化させてしまう。そのため凝集部同士の距離は2~10μmであることが好ましい。凝集部同士の距離が2μm未満では、見掛け上、凝集部が必要以上に大きくなってしまい易く後述する凝集部の最大径が5μmを超える。一方、凝集部同士の距離が10μmを超えると凝集部が存在する効果が薄くなり電気抵抗値のバラツキが大きくなり易い。なお、凝集部を形成する導電性付与粒子は炭化物粒子のみ、窒化物粒子のみであってもよいし、炭化物粒子と窒化物粒子の両方が混在

した状態であっても良い。

【0014】また、凝集していない導電性付与粒子についてあまり導電性付与粒子同士の粒子間距離が離れてしまうと導電性付与効果が小さくなってしまうことから、粒子間距離は1~10μmの範囲内であることが好ましい。特に、凝集していない導電性付与粒子の粒子間距離は3~10μmの範囲であることが好ましく、このような範囲であれば窒化珪素焼結体の本来持つ摺動特性を劣化させないで済むと共に、前述の凝集部の面積率と組合せると電気抵抗値のバラツキを±10%/100個とさらに向上させることが可能となる。つまり、本発明では窒化珪素焼結体中の導電性付与粒子同士の粒子間距離に所定の形態を具備させることにより電気抵抗値のバラツキを抑制したものである。

【0015】以上のように、導電性付与粒子同士の粒子間距離が1μm未満である導電性付与粒子の凝集部が単位面積当たりの面積率で30%以下が良く、好ましくは2~10%である。このような導電性付与粒子の分散状態を具備する窒化珪素焼結体は電気抵抗値を10⁷~10²Ω·cmとなると共に、電気抵抗値のバラツキを±15%/100個に抑えることができる。また、凝集していない導電性付与粒子同士の粒子間距離を制御することによりさらに電気抵抗値のバラツキを抑えることが可能となる。さらに、本発明の窒化珪素焼結体は窒化珪素焼結体の持つ耐摩耗性や強度の良さをいかせることから摺動部材に適しており、特に電子機器用摺動部材、例えば電子機器用ペアリングボールに用いることにより回転駆動に伴う静電気を効率よく発散でき必要以上に帯電することを抑制することができると共に、優れた摺動特性を示すことが可能となる。

【0016】また、導電性付与粒子の粒子間距離が1μm未満である導電性付与粒子の凝集部が所定の面積率を具備していたとしても導電性付与粒子の凝集部があまり大きいと窒化珪素焼結体の強度並びに耐摩耗性（摺動特性）を低下させてしまう。そのため導電性付与粒子同士の凝集部の最大径は5μm以下、さらには3μm以下であることが好ましい。なお、本発明において導電性付与粒子同士の凝集部とは、導電性付与粒子が直接接触しているもの（粒子間距離0μm）および導電性付与粒子同士の粒子間距離が1μm未満のものを示すものとする。

【0017】次に、導電性付与粒子の材質について説明する。導電性付与粒子の材質は窒化珪素焼結体の電気抵抗値を下げるができる炭化物および窒化物であれば特に限定されるものではないが、好ましくは炭化物粒子は4a族、5a族、6a族、7a族元素、珪素、硼素の炭化物の少なくとも1種以上からなる化合物であり、さらに好ましくはタンタル、チタン、ニオブ、タンクスチル、珪素、硼素の炭化物の少なくとも1種以上である。また、窒化物粒子は4a族元素の窒化物の少なくとも1種である。

7

【0018】本発明の窒化珪素焼結体は、例えばペアリングボールなどの摺動部材に使用されるため含有する導電性付与粒子も当然ながら窒化珪素焼結体と共に摺動される。このため、導電性付与粒子にもある程度の摺動特性は要求されることから前述の炭化物が好適である。該炭化物は摺動特性が優れているだけでなく、熱伝導性にも優れていることから窒化珪素焼結体の熱伝導率を40W/m・k以上にし易い。

【0019】また、窒化物粒子は4a族元素の窒化物が好ましく、特に好ましくは窒化チタンである。4a族元素の窒化物は導電性付与効果のみではなく焼結助剤としての効果も得られることから好ましく、特に窒化チタンはその効果が顕著であることから好ましい。さらに4a族元素の窒化物を分散含有させるときに、4a族元素の酸化物を含有させ、焼結時に窒化物へと析出させるとより焼結性を向上させることができる。

【0020】炭化物粒子および窒化物粒子の含有量は所定量の凝集部を含有しているのであれば特に限定されるものではないが、炭化物粒子は10～35wt%、窒化物粒子は0.1～5wt%である。前述のように炭化物粒子は摺動特性に優れていることから10～35%含有させても窒化珪素焼結体の強度や摺動特性を必要以上に低下させることはないが、窒化物粒子自体は比較的強度が弱く脆性材料であることから5wt%を超えて含有させると窒化珪素焼結体の強度および摺動特性を低下させてしまう。

【0021】窒化珪素焼結体中に存在する導電性付与粒子の最大径2μm以下、好ましくは0.3～1.2μmである。本発明の導電性付与粒子の最大径とは個々の導電性付与粒子のサイズであり、窒化珪素焼結体の表面鏡面部のE P M Aにおけるカラーマップを見たときの導電性付与粒子粒子の最も長い対角線を最大径とする。また、導電性付与粒子同士の凝集部の最大径についても同様の方法にて測定するものとする。なお、導電性付与粒子同士の粒子間距離が1μm未満の導電性付与粒子の凝集部の面積を求める上では、凝集部中の多数の粒子を一つ一つをカウントするものとする。また、凝集部が実質的に円形である場合には、面積=π×(最大径/2)²により求めることも可能であるが、現在では画像処理により求める方法が効果的である。

【0022】また、炭化物粒子の平均粒径と窒化物粒子の平均粒径を比較した場合、炭化物粒子の平均粒径≤窒化物粒子の平均粒径であることが好ましい。具体的には、炭化物粒子の平均粒径は0.3～1μm、窒化物粒子の平均粒径は1～2μmであることが好ましい。炭化物粒子は窒化物粒子と比べて多く含有されることから凝集部を形成しやすいため、粒径を窒化物粒子より小さくすることにより凝集部の最大径を5μm以下にし易くなり窒化珪素焼結体の強度や摺動特性を向上させることができる。

【0023】このような形態を示す窒化珪素焼結体の電

気抵抗値が10⁷～10²Ω・cmである。本発明の窒化珪素焼結体は特に用途が限定されるものではないが、ハードディスクドライブなどの電子機器を回転駆動させるためのモータ機器に具備される摺動部材、例えばペアリングボールに用いることが最適である。このとき電気抵抗値が10⁷Ω・cmを超えるようであるとペアリングボールの摺動時に発生する静電気の帯電を効率よく防ぐことが難しく、逆に10²Ω・cm未満であると静電気の帯電を防ぐことは可能であるものの窒化珪素焼結体中に導電性付与粒子が大量に添加されている状態となり易くなるため窒化珪素焼結体が本来持つ耐摩耗性や強度の良さを十分いかせなくなるのであまり好ましくはない。

【0024】また、本発明の窒化珪素焼結体は導電性付与粒子を添加していることから熱伝導率40W/m・k以上と向上させることができる。本発明の窒化珪素焼結体は、主として電子機器用摺動部材に用いるものである。電子機器は、例えば半導体装置用基板を見て分かる通り、熱の問題は非常に重要である。このため、電子機器用の摺動部材であっても放熱性に優れていることは重要である。特に、ハードディスク等の電子機器の回転駆動に用いるペアリングボールを熱伝導率が40W/m・k以上と放熱性に優れた本発明の窒化珪素焼結体で形成すると、前述の静電気の帯電を防止するだけでなく、回転駆動に伴う摩擦熱をも効率よく発散できるようになり、静電気の帯電防止および放熱性の両方の効果を得ることができる。

【0025】ペアリング部材の場合、回転軸およびボール受け部は軸受鋼等の金属部材で形成されていることが多く、摺動時の熱による変形等の問題は起き易い。特に電子機器においては回転速度が8,000rpm以上、さらには10,000rpm以上と高速回転化していく傾向にあり、従来より放熱性の問題は起き易くなっている。従って、熱伝導率の高い本発明の窒化珪素焼結体を用いたペアリングボールは電子機器に適しており、特に回転軸およびボール受け部が軸受鋼等の金属部材からなるペアリング部材に最適であると言える。

【0026】さらに、ペアリングボールの直径が3mm以下、さらには2mm以下であることが好ましい。本発明の窒化珪素焼結体は、熱伝導率が40W/m・k以上と高いが、回転軸等を構成する金属部材と比較すると熱伝導率という観点は劣ってしまう。そのため、放熱性という観点では窒化珪素製ペアリングボールは熱抵抗体となってしまうことから、直径が3mm以下、さらには2mm以下と小さくすることによりペアリング部材としての熱抵抗を下げることができる。

【0027】なお、ここまででは主に導電性付与粒子について説明してきたが本発明においては他の成分、例えば焼結助剤を添加してよいことは言うまでもない。焼結助剤としては一般的に使用されているものでよく、酸化イットリウム等の希土類化合物、酸化マグネシウム等の金属酸化物が好適である。また、酸化アルミニウムや窒化

9

アルミニウム等のアルミニウム化合物などを併用してもよい。添加量としては特に限定されるものではないが3～20wt%が好ましい。

【0028】次に製造方法について説明する。製造方法は導電性付与粒子の分散状態に関し、導電性付与粒子の粒子間距離が1μm未満である導電性付与粒子の凝集部が面積率で30%以下である窒化珪素焼結体を得られるのであれば特に限定されるものではないが、例えば次のような方法がある。

【0029】まず、窒化珪素粉末、焼結助剤、導電性付与粒子粉末を所定量均一混合した後、造粒、成形、脱脂、焼結する方法である。特に、導電性付与粒子粉末が必要以上に凝集することを防ぐことが重要である。導電性付与粒子の凝集が必要以上に起きると導電性付与粒子の凝集部が面積率で30%以上の部分ができ易くなると共に導電性付与粒子同士の凝集部の最大径が5μmを超える易くなってしまう。

【0030】そのため例えば、凝集部を形成するための導電性付与粒子を予め造粒し、凝集部の最大径が5μm以下になるよう造粒粉を形成し、所定の面積率を満たすように添加した後、凝集させない導電性付与粒子を別途添加混合する方法がある。また、添加混合する際に、更なる凝集部を形成させないようにするために例えば次のような方法が有効である。まず、1ロット分の原料粉末を混合するにあたり、各原料粉末をそれぞれ2分割以上、好ましくは3～5分割して比較的少量ずつ混合したものを最終的に1つに混ぜ合わせる方法である。1ロット分で導電性付与粒子粉末の凝集部が必要以上に存在しない混合粉末が得られれば特に問題ではないが、このような場合において凝集部の少ない均一混合を行おうとすると混合時間が必要以上に長くなってしまうことが多く、必ずしも製造性が良いとは言えない。また、一度に大量に各原料粉末を混ぜ合わせると最終的な窒化珪素焼結体となったときに導電性付与粒子が凝集し凝集部が面積率で30%以上の場所ができ易くなると共に凝集部の最大径が5μmを超える易い。

【0031】別の方では、まず窒化珪素粉末および焼結助剤を混合する。その混合粉の中に導電性付与粒子粉末を添加する際、添加する凝集部を形成させないための導電性付与粒子粉末を数回に分けて添加する方法が有効である。例えば、導電性付与粒子粉末の添加量を2分割以上、好ましくは3～5分割し、1回目の添加を行い所定時間経過した後（30分以上が好ましい）2回目以降を順に添加する方法である。導電性付与粒子粉末を少量ずつ添加混合することにより導電性付与粒子粉末同士の更なる凝集を防ぐことが可能となり導電性付与粒子が面積率で30%以下かつ導電性付与粒子の凝集部の最大径が5μm以下である窒化珪素焼結体を得易い。

【0032】このような方法によって原料粉末を均一混合すれば導電性付与粒子粉末同士が必要以上に凝集する

10

ことを抑えることができるので、仮に凝集部が存在しても窒化珪素焼結体中の導電性付与粒子の凝集部の最大径を5μm以下、好ましくは3μm以下にすることが可能となる。特に、直径3mm以下、さらには2mm以下の小型ペアリングボールを作製する場合は、導電性付与粒子の凝集部を必要以上に形成させないことが重要である。ペアリングボールが小型になればなるほど凝集部の影響を受け易いためである。

【0033】各原料粉末の大きさは特に限定されるものではないが、窒化珪素粉末の平均粒径は0.2～3μm、焼結助剤は平均粒径2μm以下が好ましい。また、導電性付与粒子粉末のサイズは平均粒径3μm以下、好ましくは0.1～1.2μmである。導電性付与粒子が0.1μm未満であるとペアリングボールに適用した場合、表面加工時または摺動時に表面から脱粒し易くなる。一方、3μmを超えるとわずかな凝集だけで最大径が5μmを超えてしまうので好ましくない。さらには前述の最大径を制御し易いように平均粒径のバラツキが少ない例えば標準偏差1.5μm以下の粉末を用いることが好ましい。

【0034】さらにペアリングボールとしての摺動特性を損なわないためにには前記サイズを満たしていたとしても導電性付与粒子粉末としてウイスカーや繊維を用いることは好ましくなく、粒子状粉末を用いることが望ましい。ウイスカーや繊維は、その形状から表面にトゲのような凸部を有しておりペアリングボールの表面にこのようなものが存在していた場合耐摩耗性を劣化させてしまう。

【0035】成形方法については、窒化珪素製焼結体またはペアリングボールを製造するための方法が適用可能である。従って、通常の成形方法や静水圧成形（CIP）などが適用可能であり、ペアリングボールを製造する際は静水圧成形が好適である。

【0036】焼結方法についても窒化珪素製焼結体並びにペアリングボールを製造するための方法が適用可能である。従って、常圧焼結、加圧焼結、熱間静水圧プレス（HIP）焼結が適用可能であり、ペアリングボールを製造する際は常圧焼結または加圧焼結を行った後にHIP焼結を行うことが好ましい。以上のような工程を経た後、ペアリングボールとして使用する場合はJIS規格で定められた表面粗さを得るための表面研磨加工を施す。

【0037】

【実施例】（実施例1～4、比較例1～2、参考例1）導電性付与粒子粉末として平均粒径0.7μm（標準偏差1.3μm以下）の炭化珪素粉末を20wt%、平均粒径0.9μm（標準偏差1.5μm以下）の酸化チタン粉末を1wt%、焼結助剤として平均粒径0.8μmの酸化イットリウム粉末を5wt%、平均粒径0.9μmの酸化アルミニウム粉末を4wt%、残部平均粒径0.7μmの窒化珪素粉末を用意した。各原料粉を混合する前に導電性付与粒子同士の凝集部を形成するための炭化珪素粉末を予め凝集部の最大径が2

11

μm 以下になるよう造粒し、各原料粉末をそれぞれ3分割して混合して3つの混合粉末を得た後に、この3つの混合粉末を合せて混合して混合原料粉末を製造することにより導電性付与粒子粉末の凝集部が所定量含有した混合原料粉末を用意した。この混合原料粉末をCIP法により成形し、不活性雰囲気中1600～1900°C常圧焼結、続いて1600～1900°Cの温度でHIP焼結を行い表1に示した窒化珪素焼結体を作製した。なお、各実施例はサイズ $3 \times 4 \times 40\text{mm}$ の四角柱状の試料とし、さらにJIS規格で認定されたペアリングボールのグレード3に相当する表面研磨加工を施したものとする。また、凝集部を形成していない導電性付与粒子同士の粒子間距離はいずれも $3 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であり、凝集部同士の距離は $2 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であった。

【0038】このような各実施例に対し、電気抵抗値、電気抵抗値のバラツキ、3点曲げ強度（室温）、熱伝導率を測定した結果を併せて表1に示した。電気抵抗値は各試料の上下をラップ加工し同一平面上に2ヶ所電極を設置し、室温にてその間の抵抗を絶縁抵抗計で測定した。熱伝導率は試料を $3 \times 3 \times 10\text{mm}$ に追加加工したものを使いレーザーフレッシュ法により測定した。各測定にお*

*いては各実施例にかかる試料を100個用意し、その平均値にて示した。また、電気抵抗値のバラツキについては平均値に対して最も差の大きかった電気抵抗値を平均値に対する差としてパーセント（%）で表示した。なお、各測定値において、本実施例では便宜的に試料形状を四角柱状としたが、例えば真球状のペアリングボールについて各特性を測定する場合でも同様にラップ加工を施すことにより対応可能である。また、各窒化珪素焼結体中の導電性付与粒子の凝集部の面積率の測定は、各試料を表面粗さRaが $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以下まで研磨加工を施し研磨面の表面の任意の4ヶ所（単位面積 $30\text{ }\mu\text{m} \times 30\text{ }\mu\text{m}$ に相当する任意の面積）を選び、各測定個所のカラーマップ（倍率2000倍）を使用した。

【0039】比較のために導電性付与粒子を一度に過量添加することにより凝集部の面積率を本発明の範囲外としたものを比較例1として用意した。また、導電性付与粒子を添加しないこと以外は実施例と同様の窒化珪素焼結体を比較例2とした。参考例1として導電性付与粒子の凝集部が少ないものを用意した。

【0040】

【表1】

	導電性付与粒子の粒子間距離が $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満である導電性付与粒子の凝集部の面積率（%）	電気抵抗値（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）	電気抵抗値のバラツキ（%）	3点曲げ強度（MPa）	熱伝導率（W/m·K）
実施例1	2	5.0×10^6	8	1160	45
実施例2	10	4.8×10^6	6	1120	46
実施例3	20	4.7×10^6	6	1100	48
実施例4	30	4.6×10^6	5	1070	49
比較例1	40	4.2×10^6	5	910	51
比較例2	—	10^{10} 以上	—	1200	24
参考例1	0.3	5.3×10^6	22	1180	45

【0041】表1から分かる通り、本発明の窒化珪素焼結体は電気抵抗値が $10^7 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲において3点曲げ強度は1000MPa以上、熱伝導率は40W/m·K以上であることが分かった。それに対して、比較例1は導電性付与粒子の凝集部の割合が多いため電気抵抗値のバラツキは小さいものの強度は低下してしまった。一方、導電性付与粒子を添加しない比較例2は電気抵抗値が $10^{10}\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、熱伝導性も悪かった。また、参考例1で示した通り、導電性付与粒子の凝集部の面積率が0.3%のものは電気抵抗値のバラツキが大きくなってしまった。なお、実施例1～4の窒化珪素焼結体中の導電性付与粒子の凝集部の最大径はいずれも $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であつ

た。それに対し、一度に過量に添加した比較例1は凝集部が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上となっている個所が複数発見されており、強度低下の原因となったと考えられる。このような電気抵抗値等の特性を持つ窒化珪素焼結体は後述するハードディスクドライブ等の電子機器用ペアリングボールに用いると静電気による不具合を無くすことが可能となる。

【0042】（実施例5～8、比較例4～6、参考例2）次に、実施例1と同様の製造工程により電気抵抗値および導電性付与粒子の凝集部の割合を変えた窒化珪素焼結体からなる直径2mmのペアリングボールを作製した。各ペアリングボールは表面研磨をグレード3のもの

とした。各ペアリングボールをハードディスクドライブを回転駆動させるためのスピンドルモータのペアリング部材に10個一組にして組んだ。なお、その他のペアリング部材として、軸受鋼SUJ2製の回転軸部並びにボール受け部を用いた。該モータを回転速度8,000rpmと11,000rpmで200時間連続稼動させたときの静電気による不具合の有無を調べた。静電気による不具合とは、200時間の連続稼動後にハードディスクドライブが通常通り可動するか否かにより判定した。なお、各静電気による不具*

	電気抵抗値 (Ω・cm)	導電性付与粒子の凝集部の面積率 (%)	電気抵抗値のバラツキ(%)	静電気による不具合の有無 <8000rpm>	静電気による不具合の有無 <11000rpm>
実施例5	3.5×10^2	3~10	±3~8	なし	なし
実施例6	7.2×10^4	3~10	±3~8	なし	なし
実施例7	5.8×10^5	3~10	±3~8	なし	なし
実施例8	8.1×10^6	3~10	±3~8	なし	なし
比較例4	5.2×10^3	40~50	±2~6	なし	なし
比較例5	10^{10} 以上	添加無し	-	あり	あり
比較例6	2.7×10^{-1}	30~60	±20~35	なし	なし
参考例2	5.7×10^5	0.1~1	±15~30	なし	ややあり

【0044】表2から分かる通り、本実施例にかかるペアリングボールを用いたものは静電気による不具合がないことが分かった。それに対し、比較例5は電気抵抗値が本発明より非情に高いことから静電気による不具合を発祥してしまった（100台中1～3台）。また、比較例4および比較例6は静電気による不具合は発生しなかったが、ペアリングボールの強度が不十分であることから200時間後のペアリングボールには若干の破損が確認され、あまり長時間の稼動には向かないことが確認された。これは凝集部の割合が多すぎたことおよび凝集部が多いために凝集部の最大径が5μmを超ってしまったためであると考えられる。また、参考例2のものは8,000rpm程度の回転速度では静電気による不具合は確認されなかつたが、11,000rpmではハードディスクドライブが完全に停止していないものの若干の不具合を示すもの（100台中1台）が確認されたので「ややあり」と表記した。これは、電気抵抗値のバラツキが大きいため電気抵抗値の最も大きなペアリングボールに静電気が瞬間に集中してしまったためであると考えられる。

【0045】（実施例9～13、比較例7～9）次に、実施例5～8および比較例4～6のペアリングボールを用いペアリングボールの転がり寿命の測定を行った。なお、本実施例にかかるペアリングボールは導電性付与粒子の凝集部の最大径はいずれも5μm以下であった。ま

*合の有無はハードディスクドライブを各100台用意し測定を行った。比較のために導電性付与粒子の凝集部の面積比が本発明の範囲外のものを比較例4、導電性付与粒子を含有させないものを比較例5、電気抵抗値を小さくしたものを比較例6、導電性付与粒子の凝集部割合が本発明の好ましい範囲を外れたものを参考例2として同様の測定を行った。その結果を表2に示す。

【0043】

【表2】

た、比較例4のペアリングボールを用いた比較例7の導電性付与粒子の凝集部の最大径は9μmであり、比較例6のペアリングボールを用いた比較例9の導電性付与粒子の凝集部の最大径は23μmであった。転がり寿命の測定に関しては、スラスト型軸受試験機を用い、相手材としてSUJ2鋼製の平板上を回転させる方法で荷重は一球あたり最大接触応力5.9GPa、回転数1200rpm、ターピン油の油浴潤滑条件下で最高400時間まで行いペアリングボールの表面が剥離するまでの時間を測定した。その結果を表3に示す。

【0046】

【表3】

	ペアリングボール	転がり寿命(h)
実施例9	実施例5	400以上
実施例10	実施例6	400以上
実施例11	実施例7	400以上
実施例12	実施例8	400以上
比較例7	比較例4	220
比較例8	比較例5	400以上
比較例9	比較例6	100

【0047】表3から分かる通り、本実施例にかかるペアリングボールにおいて導電性付与粒子の凝集部の面積率が本発明の範囲内のものは導電性付与粒子のを添加し

15

でない比較例8と同等の優れた転がり寿命を示すことが分かった。それに対し、比較例7および比較例9のように導電性付与粒子の凝集部の面積率が30%を超えて50%程度になると摺動特性は劣化することが分かった。これは、結果として窒化珪素マトリックス中に導電性付与粒子が多くなりすぎてしまい窒化珪素焼結体の持つ摺動特性の良さをいかせなくなってしまったのであると言える。また、導電性付与粒子の凝集部の最大径が5μmを超えていたため凝集部が破壊起点となってしまったものと考える。

【0048】(実施例13～14、参考例4) 導電性付*

	導電性付与粒子の凝集部の最大径(μm)	転がり寿命(h)	圧碎強度(Mpa)	3点曲げ強度(MPa)
実施例 13	1.6	400以上	230	1150
実施例 14	3	400以上	223	1100
参考例 4	1.5	370	208	1030

【0050】表4から分かる通り、導電性付与粒子の凝集部の最大径が5μm以下のものは転がり寿命に優れ、かつ圧碎強度も220MPa以上と優れた特性を示すことが分かった。それに対し、本発明の好ましい範囲を外れている参考例4のものは導電性付与粒子の凝集部の面積率が本発明の範囲内であるにも関わらず各特性が劣化することが分かった。これは導電性付与粒子の凝集部の最大径が大きすぎたためこの凝集部が破壊起点になってしまったためであると考えられる。言い換えると、導電性付与粒子同士の粒子間距離が1μm未満である導電性付与粒子の凝集部の面積が本発明の範囲内であっても導電性付与粒子同士の凝集部の最大径が5μmを超えるようなものは、ペアリングボールに適したものとは言えないと言える。

【0051】(実施例15～16) 導電性付与粒子粉末として平均粒径0.8μm以下(標準偏差1.5μm以下)の炭化珪素粉末、平均粒径1.0μm(標準偏差1.5μm以下)の酸化チタン粉末、焼結助剤として平均粒径1.5μm以下の酸化イットリウム粉末を5wt%、平均粒径0.8μm以下の酸化アルミニウム粉末を3wt%、残部を平均粒径0.5μmの窒化珪素粉末を用意した。まず、導電性付与粒子の中で凝集部を形成させる分量について最大径3μm以下になるように造粒を行い凝集造粒粉を用意する。次に、実施例15として窒化珪素粉末と焼結助剤粉末を混合し、所定量の炭化珪素粉末を3回に分割して1時間間隔を空けて添加混合し、最後に凝集造粒粉を所定量添加混合することにより混合原料粉末を作製した。

【0052】実施例16として、各原料粉末を3分割し、それぞれ混合した後、全体を混ぜ合わせ、最後に凝集造粒粉を添加混合した混合原料粉末を用意した。参考例5として、一度に全ての原料粉末を混合した混合原料

*与粒子の凝集部の最大径の影響を調べるために、該凝集部の最大径を変えた以外は実施例7と同様のペアリングボールを用意した。各ペアリングボールに対し、実施例1と同様の転がり寿命試験を行った。また、併せて圧碎強度、3点曲げ強度(室温)の測定も行った。圧碎強度の測定は、旧JIS規格B1501に準じた測定法により、インストロン型試験機で圧縮加重をかけ、破壊時の荷重を測定することにより対応した。その結果を表4に示す。

【0049】

【表4】

20 粉末を用意した。この各混合原料粉末をCIP法により成形し、不活性雰囲気中1740°C常圧焼結、続いて1000気圧1700°CでHIP焼結を行い直径2mmの窒化珪素製ペアリングボールおよび3×4×40mmの四角柱状の試料を作製した。このような各試料を100個ずつ作製し、導電性付与粒子の凝集部の面積率および凝集部の最大径を測定した。凝集部の最大径は任意の30μm×30μmを4ヶ所測定し、その中にあった最も大きな凝集部の最大径を示した。その結果を表5に示す。

【0053】

【表5】

	導電性付与粒子の凝集部の面積率(%)	導電性付与粒子の凝集部の最大径(μm)
実施例 15	2～10	1～3
実施例 16	2～10	1～3
参考例 5	13～45	10～20

40 【0054】表5から分かる通り、実施例15または実施例16の添加混合方法によれば本発明の好ましい形態を具備する窒化珪素焼結体を作製できることが分かった。それに対し、参考例5では導電性付与粒子の凝集部が10～20μmと大きな凝集部ができてしまった。このような窒化珪素焼結体では、強度が低下すると共に転がり寿命も低下してしまうことは前述の実施例の通りである。

【0055】(実施例17～26) 次に、導電性付与粒子を表6にある材質に変える以外は実施例2と同一の窒化珪素焼結体を作製した。作製した各窒化珪素焼結体に対し、実施例2と同様の測定を行った。

【0056】

【表6】

実施例	導電性付 与粒子の 材質	電気抵抗値 (Ω・cm)	3点曲げ 強度 (MPa)	熱伝導率 (W/m・K)
17	TiC	3×10 ⁶	1130	55
18	NbC	3×10 ⁶	1130	54
19	HfC	4×10 ⁶	1150	56
20	WC	5×10 ⁶	1150	53
21	Mo ₂ C	7×10 ⁶	1120	49
22	TaC	5×10 ⁶	1120	50
23	Cr ₃ C ₂	8×10 ⁶	1100	48
24	ZrC	8×10 ⁶	1110	52
25	Mn ₃ C	8×10 ⁶	1090	47
26	B ₄ C	8×10 ⁶	1100	56

【0057】表6から分かる通り、導電性付与粒子の材質を変えたとしても電気抵抗値、3点曲げ強度、熱伝導率はいずれもすぐれた特性を示すことが分かった。

【0058】(実施例27～42)実施例17～26の窒化珪素焼結体を用いた以外は実施例10と同じペアリングボールを作製し、実施例13と同様の方法により圧碎強度および転がり寿命特性を測定した。測定した結果、いずれのペアリングボールも圧碎強度は210MPa以上、転がり寿命は400時間以上と優れた特性を示すことが分かった。以上のことから本発明の窒化珪素および摺動部材においては導電性付与粒子の材質を変えたとして*

18
*も優れた特性を示すと言える。

【0059】

【発明の効果】以上のように本発明の窒化珪素焼結体は、導電性付与粒子として炭化物粒子および窒化物粒子を含み、該導電性付与粒子同士の粒子間距離が1μm未満である導電性付与粒子の凝集部の面積を特定することにより、所定の電気抵抗値を有するためハードディスクドライブ等の電子機器の摺動部材、例えば回転駆動させるためのモータに搭載するペアリング部材のペアリングボールに用いた場合、回転駆動に伴う静電気の帯電を防止することが可能となる。また、導電性付与粒子として炭化物等を用いることにより焼結体自体の熱伝導率を向上させることができるために回転駆動に伴う摩擦熱を効率よく放熱することも可能となる。さらに電気抵抗値のバラツキを抑えていることから、回転速度が8000rpm以上、さらには10000rpm以上と高速回転を行ったとしても静電気による不具合の発生を効率的に抑制することができる。さらに、導電性付与粒子同士の凝集を防ぐことにより摺動特性等を向上させることができる。このような形態にすれば窒化珪素焼結体からなるペアリングボールは窒化珪素が持つ摺動特性のよさを必要以上に低減させずに済み、ハードディスクドライブなどの電子機器に用いた場合、優れた摺動特性を示す。

フロントページの続き

(72)発明者 矢部 久雄

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 高尾 実

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 武浪 幸宏

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 福田 悅幸

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 篠澤 和弘

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

F ターム(参考) 3J101 AA02 BA10 EA44 EA47 EA72

EA75 FA31 FA60 GA53

4G001 BA03 BA09 BA13 BA21 BA22

BA23 BA24 BA32 BA37 BB03

BB09 BB13 BB21 BB22 BB23

BB24 BB32 BB37 BC43 BC52

BC54 BC56 BC57 BD03 BD12

BD14

SD109 BB08 BB16 BB31